

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-242990

(43)Date of publication of application : 29.08.2003

(51)Int.Cl.

H01M 6/08

H01M 4/06

H01M 4/52

(21)Application number : 2002-
039156

(71)Applicant : FDK CORP

(22)Date of filing : 15.02.2002

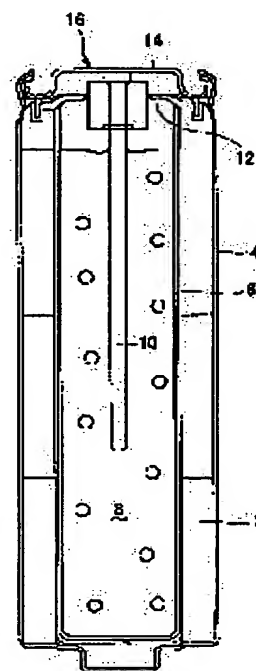
(72)Inventor : MIYAZAKI TAKESHI
HARADA YOSHIRO
NAKAMURA MITSUHIRO
SAGISAKA HIROTO
UEKI SHINICHI

(54) ALKALINE PRIMARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline primary battery using nickel oxyhydroxide that can secure safety and reliability at the over-discharge, while realizing large capacity and improvement in high load characteristics.

SOLUTION: The positive electrode molded body 2 of the alkaline primary battery contains in the positive mix cobalt and zinc, or, in addition, nickel oxyhydroxide that contains either one out of Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, and Er, and its theoretical electric capacity ratio is 1.10 or less. Or, it contains in the positive mix further manganese dioxide as a positive active material, and when the filling quantity of nickel oxyhydroxide is called W_n and the filling quantity of manganese dioxide is called W_m , the theoretical electric capacity ratio is made $(1.10 \times W_n + 1.25 \times W_m) / (W_n + W_m)$ or less.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.09.2004

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-242990
(P2003-242990A)

(43) 公開日 平成15年8月29日 (2003.8.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-リ-ト* (参考)
H 0 1 M	6/08	H 0 1 M	6/08
	4/06		4/06
	4/52		4/52
			A 5 H 0 2 4
			D 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-39156 (P2002-39156)

(22) 出願日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(71) 出願人 000237721

エフ・ディー・ケイ株式会社
東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 宮崎 武志

東京都港区新橋5丁目36番11号 エフ・デ
ィー・ケイ株式会社内

(72) 発明者 原田 吉郎

東京都港区新橋5丁目36番11号 エフ・デ
ィー・ケイ株式会社内

(74) 代理人 100071283

弁理士 一色 健輔 (外3名)

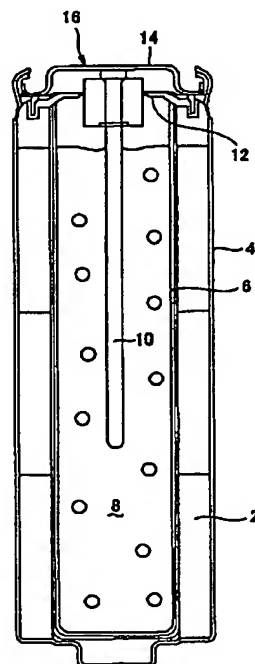
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ一次電池

(57) 【要約】

【目的】 高容量化・高負荷特性の向上を図りつつ、過放電時の安全性・信頼性を確保し得る、オキシ水酸化ニッケルを用いたアルカリ一次電池を提供する。

【構成】 アルカリ一次電池の正極成型体2は、正極合剤中に、コバルトと亜鉛、若しくは更にAl, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Erのうちいずれか1つを含有させたオキシ水酸化ニッケルを含み、その理論電気容量比は1.10以下となす。あるいは、正極合剤中に、正極活物質としてさらに二酸化マンガンを含ませ、オキシ水酸化ニッケルの充填量をWn g、二酸化マンガンの充填量をWm gとした場合に、その理論電気容量比を $(1.10 \times Wn + 1.25 \times Wm) / (Wn + Wm)$ 以下とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極合剤中に、正極活物質としてコバルトと亜鉛のみを含有するオキシ水酸化ニッケルを含み、理論電気容量比が1.10以下であることを特徴とするアルカリ一次電池。

【請求項2】 請求項1に記載のアルカリ一次電池において、正極合剤中に、正極活物質としてさらに二酸化マンガンを含み、前記オキシ水酸化ニッケルの充填量を $W_n g$ 、該二酸化マンガンの充填量を $W_m g$ とした場合に、理論電気容量比が

$(1.10 \times W_n + 1.25 \times W_m) / (W_n + W_m)$ 以下であることを特徴とするアルカリ一次電池。

【請求項3】 正極合剤中に、下記のA群に挙げられた元素のうち少なくとも1種類とコバルトと亜鉛とを含有するオキシ水酸化ニッケルを含み、理論電気容量比が1.10以下であることを特徴とするアルカリ一次電池。

【A群：Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Er】

【請求項4】 請求項3に記載のアルカリ一次電池において、正極合剤中に、正極活物質としてさらに二酸化マンガンを含み、前記オキシ水酸化ニッケルの充填量を $W_n g$ 、該二酸化マンガンの充填量を $W_m g$ とした場合に、理論電気容量比が

$(1.10 \times W_n + 1.25 \times W_m) / (W_n + W_m)$ 以下であることを特徴とするアルカリ一次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極合剤中にオキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ一次電池に係わり、特に高容量化と高負荷特性の向上とを図る技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、高出力特性を有しているアルカリ一次電池としては、正極活物質に二酸化マンガンを、負極活物質に亜鉛を、電解液としてアルカリ水溶液をそれぞれ用いたアルカリマンガン電池が主流となっているが、近年にあっては、デジタルカメラや情報通信端末等をはじめとする携帯機器の高性能化に伴い、その電源として用いられているアルカリマンガン電池に対しても、高負荷特性の更なる向上、および高容量化の要求が増大してきている。

【0003】そのような要求に応える有効な手段の一つに、活物質充填量の増加が挙げられる。特に負極充填量を増加することは、高負荷特性を高める手段として有効である。

【0004】しかし、【負極理論容量／正極理論容量】で示される理論電気容量比を高し過ぎると、すなわち正極充填量に対し負極充填量を高め過ぎると、過放電時において正極活物質が先に使い果たされることになる。

そして、残った負極活物質による負極反応の対となる電気化学反応がガス発生を伴う場合には、電池内圧の上昇により漏液発生が起こる。これ故、電池の安全性・信頼性を保つためには理論電気容量比を一定値以下にする必要があり、負極充填量に制限をかけざるを得ない。このように、負極側の改善としての充填量増加による高容量化・高負荷特性向上には上限がある。

【0005】また、もう一つの手段として、正極側の改善という点から、正極活物質にβ型やγ型のオキシ水酸化ニッケルを適用することが古くから注目され、アルカリ二次電池に適用することが検討されている（特開昭53-32347号公報、特開昭55-30133号公報等参照）。ここで、上記従来のβ型やγ型の従来のオキシ水酸化ニッケルは、高温下に長時間放置すると自己放電のために電池容量が減少してしまうという問題があり、当該自己放電による容量減少は一次電池にとって、電池機能の消失を意味することになるため、アルカリ一次電池の正極材料としては採用し得ないものとされていた。

【0006】そこで、本発明者等は、高温下に長時間放置した場合に生じる自己放電の改善を目的として、オキシ水酸化ニッケルに対して詳細な種々の実験などを行って研究開発を進め、検討を重ねた結果、コバルトと亜鉛とを同時にオキシ水酸化ニッケルに含有させることで、自己放電の抑制が図れて一次電池への適用が可能になることを知得し、当該コバルトと亜鉛とを含有させたオキシ水酸化ニッケルを正極材料に適用したアルカリ一次電池についての提案を既にしている。

【0007】そして、上記の二つの手段、つまり負極の充填量を増加することと、正極活物質にオキシ水酸化ニッケルを使用することとを組み合わせることで、アルカリ一次電池のさらなる高容量化と高負荷特性の向上とを図ることが可能となる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ただし、上記両者で異なる点としては次のことが挙げられる。即ち、両者の放電反応を1電子反応とした場合の重量当たり理論容量は、二酸化マンガ： 308 mAh/g 、オキシ水酸化ニッケル： 292 mAh/g となる。しかし、実際に、亜鉛を負極活物質として用い、アルカリ一次電池として構成された場合には、二酸化マンガンの放電反応は1電子反応よりも大きくなり得る。一方、オキシ水酸化ニッケルの放電反応は1電子反応を超えることはない。よってオキシ水酸化ニッケルを用いる場合には、二酸化マンガを用いる場合よりも理論電気容量比を低く抑える必要がある。

【0009】ここで、従来検討されていたコバルトと亜鉛とを含有させていないオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として構成した電池では、正極利用率、自己放電による正極容量減少などの問題から（特に高温保存された

場合)、その正極容量減少分に見合うだけ負極充填量を抑えておく必要がある。

【0010】以上の二つの理由から、正極活物質にオキシ水酸化ニッケルを用いた場合には、負極充填量の増加による高容量化・高負荷特性は抑えて、過放電時の安全性・信頼性を確保せざるを得なかった。

【0011】即ち、従来検討されていたオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として構成した電池では、正極利用率、自己放電による正極容量減少などの問題から、過放電時の安全性・信頼性を保つためには電池構成としての理論電気容量比を低く抑えなければならなかった。そのため負極活物質の充填量に制限がかかり、高容量化、高負荷特性などを十分に達成できないものであった。

【0012】本発明は、上記のような従来の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、高容量化・高負荷特性の向上を図りつつ、過放電時の安全性・信頼性を確保し得る、コバルトと亜鉛とを含有させたオキシ水酸化ニッケルを用いたアルカリ一次電池を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1に係る発明では、正極合剤中に、正極活物質としてコバルトと亜鉛とを含有させたオキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ一次電池を、その理論電気容量比を1.10以下として構成する。

【0014】また、請求項2に係る発明では、前記請求項1に記載のアルカリ一次電池において、正極合剤中に、正極活物質としてさらに二酸化マンガンを含み、前記オキシ水酸化ニッケルの充填量を W_n g、該二酸化マンガンの充填量を W_m gとした場合に、その理論電気容量比を

$(1.10 \times W_n + 1.25 \times W_m) / (W_n + W_m)$ 以下として構成する。

【0015】請求項3に係る発明では、正極合剤中に、下記のA群に挙げられた元素のうち少なくとも1種類とコバルトと亜鉛とを含有させたオキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ一次電池を、その理論電気容量比が1.10以下として構成する。

【0016】{A群: Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Er}

また、請求項4に係る発明では、前記請求項3に記載のアルカリ一次電池において、正極合剤中に、正極活物質としてさらに二酸化マンガンを含み、前記オキシ水酸化ニッケルの充填量を W_n g、該二酸化マンガンの充填量を W_m gとした場合に、その理論電気容量比を

$(1.10 \times W_n + 1.25 \times W_m) / (W_n + W_m)$ 以下として構成する。

【0017】即ち、本発明では、コバルトと亜鉛、若しくは更にAl, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Erのうち少なくともいずれか1つを含有

させてなるオキシ水酸化ニッケルをアルカリ一次電池の正極活物質に用いることで、正極の利用率の向上と自己放電率の低減化とを図りつつ、従来のコバルトと亜鉛等とを含有させていないオキシ水酸化ニッケルを用いる場合よりも理論電気容量比を高めることができ、しかも当該高容量化・高負荷特性の改善を図った電池構成としても、過放電時の安全性・信頼性を確保することが可能となる。つまり、理論電気容量比には安全性・信頼性を確保できる上限値があるが、この上限値は用いる活物質に依存し、コバルトと亜鉛とを含有させたオキシ水酸化ニッケルの方が、従来のコバルトと亜鉛とを含有させていないオキシ水酸化ニッケルよりも上限値が高く、この上限値が高い分だけ高負荷特性を向上させることができる。

【0018】また、既存のアルカリ電池に対し、正極の二酸化マンガンをオキシ水酸化ニッケルを混合することで高負荷特性を増大させることが可能である。その場合には正極の総理論容量は充填した二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルの各理論容量の和となる。その際に、本発明のように、コバルトと亜鉛、若しくは更にA群(A群: Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Er)のうちの少なくともいずれか1つの元素を含有させたオキシ水酸化ニッケルを用いることで、従来のコバルトと亜鉛等とを含有させていないオキシ水酸化ニッケルを用いた場合よりも、理論電気容量比を高めることが可能となり、このことはオキシ水酸化ニッケルの正極中での割合が増すにつれて、すなわち高性能化を進めるにつれて、顕著となる。

【0019】即ち、前述もしたように、理論電気容量比には安全性・信頼性を確保できる上限値があり、当該上限値はいかなる状況でも守らねばならないのであるが、従来のコバルト、亜鉛及びA群の元素を含有させていないオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いた場合には、作製直後において理論電気容量比の上限値は守っていても、高温で保存されると、その高温保存中に正極の自己放電によって正極理論容量が減少するので、高温保存後にはその正極理論容量が減少した分だけ理論電気容量比が高くなってしまい、当該高温保存後の理論電気容量比が上限値を超えると安全性・信頼性が損なわれてしまうことになる。よって、電池作製時には、高温保存後にもその理論電気容量比が上限値を超えないように、高負荷特性を犠牲にしても正極理論容量を低く抑えておく必要があった。

【0020】ところが、本発明で用いるコバルトと亜鉛、若しくは更にA群(A群: Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Er)のうちの少なくともいずれか1つの元素を含有させたオキシ水酸化ニッケルでは、従来のコバルトと亜鉛とを含有させていないオキシ水酸化ニッケルと比較して、正極利用率の向上と自己放電率の低減化が図れるため、高温保存による理

10

20

30

40

50

論電気容量比の変化が少なくなり、もって従来のコバルトと亜鉛とを含有させていないオキシ水酸化ニッケルの場合ほど、当初から理論気容量比を低く抑えておく必要はなく、高負荷特性を向上させたアルカリ一次電池が得られるようになる。このようにして、放電特性などの高性能化を図りながらも、過放電時の安全性・信頼性を確保したアルカリ一次電池を提供することが可能になる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係るアルカリ一次電池の好適な実施形態例について説明する。

【0022】《第1実施形態》

===正極の作製===

ニッケルとコバルトと亜鉛との原子量比率が所定の比率となるように硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸亜鉛とを混合した混合溶液1000mlを、30℃に保持した状態の反応槽中で、更に水酸化ナトリウム水溶液を加えて攪拌する。1時間程度攪拌した後、生成した沈殿物をろ過して取り出した後、水洗により洗浄を行う。洗浄後、常温で真空乾燥させて粉体サンプルを得る。

【0023】次いで、10モル/lの水酸化ナトリウム水溶液に上記の粉体サンプルを100g加えて攪拌し、溶液温度を30℃～60℃に保つ。前記溶液を攪拌しながら、10重量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液500mlを加えていき1時間程度攪拌を行った後、沈殿物をろ過により取り出し、水洗により洗浄を行った後、60℃以下の温度にて真空乾燥を行う。

【0024】合成したオキシ水酸化ニッケルは、プラズマ発光分光分析装置（セイコー電子工業製 SPS4000）を用いて定量分析を実施し所定の組成であることを確認した。

【0025】上記手法で得たコバルトと亜鉛のみを含有させたオキシ水酸化ニッケルでなる正極活物質と、導電剤（黒鉛粉末）、並びに電解液（40重量% 水酸化カリウム水溶液）とを重量比100：10：5の割合で混合して、混合物を作製し、加圧成型を行うことで中空状の円筒体を作製して正極とする。

【0026】===負極の作製===

*

表1

比較例1 NiOOH

(-/+) 比		1.19	1.10	1.00	0.97	0.95
1W CP 放電		132	126	116	102	100
過放電	初期	×	○	○	○	○
	60℃20日保存後	×	×	×	×	○

【表2】

* 負極活物質として、亜鉛粉末と、酸化亜鉛を飽和状態を含む水酸化カリウム水溶液と、アクリル酸樹脂とを重量比60：40：1の割合で混合して、ゲル状の負極とする。

【0027】===電池の作製===

図1に示すように、上記正極成形体2を有底筒体状の電池缶4内に密着させた状態で挿入配置するとともに、その正極成形体2の内側に、ポリプロピレン系不織布を底側を閉じて円筒状に加工したセパレータ6を挿入配置

し、次に電解液として、40重量% KOH水溶液を注液した後、このセパレータ6の内側の中心部分に負極8を注入充填する。

【0028】上記電池缶4の開口は、集電子10、ガスケット12、負極蓋14が一体化された負極端子16を用いて密閉し、目的とする単三サイズのアリカリ電池をインサイドアウト型に作製する。

【0029】そして、実施例1としてCoを5モル%、Znを8モル%含有させたオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いたものを、また実施例2としてCo、Znをそれぞれ5モル%ずつ含有させたオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いたものをそれぞれ作製した。

【0030】なお、その際に比較例1として、Co、Znを含有させていないオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いたものも作製した。

【0031】ここで、正極充填量は一定とし、負極活物質の充填量を変えて理論電気容量比を変更した。即ち、当該理論電気容量比は、比較例1では1.19、1.10、1.00、0.97、0.95の5種に設定し、実施例1と実施例2とは1.19、1.15、1.10、1.06の4種にそれぞれ設定して作製した。

【0032】そして、このように作製した各電池について、放電特性評価、過放電時の安全性・信頼性評価を行った。その結果を下表1、2、3に示す。

【0033】

【表1】

表2 実施例1 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{OOH}$

(-/+) 比		1.19	1.15	1.10	1.06
1W CP 放電		119	117	113	109
過放電	初 期	×	○	○	○
	60℃20日保存後	×	×	○	○

【表3】

表3 実施例2 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{OOH}$

(-/+) 比		1.19	1.15	1.10	1.06
1W CP 放電		124	121	117	110
過放電	初 期	×	○	○	○
	60℃20日保存後	×	×	○	○

注1) (-/+) 比は理論電気容量比を示した。

注2) 1WCP放電は、1W定電力放電持続時間(終止電圧1V)について、比較例1(-/+) 比0.95の場合を100とした相対的数値であり、 $n=3$ の平均値を示した。

注3) 過放電は10Ω定抵抗1週間連続放電後漏液なしの場合は○、漏液発生の場合は×で示した。

注4) 理論電気容量比はオキシ水酸化ニッケルの重量当たり理論電気容量を292mAh/g、亜鉛の重量当たり理論容量を820mAh/gとして算出した。

【0034】上記の表1～3にて明らかなように、比較例1では理論電気容量比が1.00でも、過放電時に漏液が発生するものが見られているが、実施例1および実施例2では1.10まで安全性・信頼性が保たれている。また、放電特性においては、比較例1、実施例1、2ともに理論電気容量比が高くなるにつれて良くなるものであった。

【0035】従って、正極合剤中に、正極活物質としてコバルトと亜鉛のみを含有させたオキシ水酸化ニッケルを含み、その理論電気容量比を1.10以下とした本発明の第1実施形態のアルカリ一次電池にあっては、正極の利用効率の向上と自己放電率の低減化とを図りつつ、従来のコバルトと亜鉛とを含有させていないオキシ水酸化ニッケルを用いる場合よりも、理論電気容量比を高めることができ、しかも当該高容量化・高負荷特性の改善を図った電池構成としても、過放電時の安全性・信頼性を確保することができるようになる。

【0036】《第2実施形態》第1実施形態の実施例1における正極活物質を、一般組成 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{A}_{0.05}\text{OOH}$ として表記されるオキシ水酸化ニッケルに置き換えた単三サイズのアルカリ電池を、第2実施形態として作製した。ここで、Aは{Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Er}の10種から選ばれる元素であり、Aの各元素に対応させて実施例3～12を作製し、かつ各実施例3～12毎に、理

論電気容量比を1.19、1.15、1.10の3種に設定したものを用意した。電池構成は用いる正極活物質を変更した以外は第1実施形態の実施例1と同様とした。ここで、正極充填量は一定とし、負極活物質の充填量を変えて理論電気容量比を変更した。また比較対象として第1実施形態の説明で示した比較例1、及び実施例2を用いた。

【0037】なお、当該第2実施形態では、正極は以下のようにして作製した。即ち、上記Aのいずれかの元素とニッケル、コバルト、亜鉛とのそれぞれの原子量比率が所定の比率となるようにA元素の硫酸塩と硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸亜鉛とを混合した混合溶液1000mlを、30℃に保持した状態の反応槽中で、更に水酸化ナトリウム水溶液を加えて攪拌する。1時間程度攪拌した後、生成した沈殿物をろ過して取り出し、水洗による洗浄後、常温で真空乾燥させて粉体サンプルを作製する。次いで、10モル/lの水酸化ナトリウム水溶液に上記粉体サンプルを100g加えて攪拌し、溶液温度を30℃～60℃に保ちつつ当該溶液を攪拌しながら、10重量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液500mlを加えていき1時間程度攪拌を行った後、沈殿物をろ過により取り出し、水洗により洗浄を行った後、60℃以下の温度にて真空乾燥を行う。そして、上記手法で得たA元素とコバルトと亜鉛とを含有させたオキシ水酸化ニッケルでなる正極活物質と、導電剤(黒鉛粉末)、並びに電解液(40重量% 水酸化カリウム水溶液)とを重量比100:10:5の割合で混合して、混合物を作製し、加圧成型を行うことで中空状の円筒体を作製して正極とした。

【0038】このようにして作製した各電池について、放電特性評価、過放電時の安全性・信頼性評価を行った。その結果を下表4に示す。

【0039】

【表4】

9
表4 Ni_{1.0}Co_{0.5}Zn_{0.5}A_{0.0}OOH

(—/+) 比		過 放 電						CP放電
		初 期			6 0℃ 2 0 日			1 W
		1. 19	1. 15	1. 10	1. 19	1. 15	1. 10	
比較例 1	— —	×	○	○	×	×	×	1 0 0
実施例 2	— —	×	○	○	×	×	○	9 0
実施例 3	A=Al	×	○	○	×	×	○	9 3
実施例 4	A=Ca	×	○	○	×	×	○	9 2
実施例 5	A=Mg	×	○	○	×	×	○	9 7
実施例 6	A=Ti	×	○	○	×	×	○	9 4
實施例 7	A=Sc	×	○	○	×	×	○	9 4
實施例 8	A=Fe	×	○	○	×	×	○	9 8
實施例 9	A=Mn	×	○	○	×	×	○	8 5
實施例 10	A=Y	×	○	○	×	×	○	9 7
實施例 11	A=Yb	×	○	○	×	×	○	9 8
實施例 12	A=Er	×	○	○	×	×	○	9 8

注1) (－／＋) 比は理論電気容量比を示した。

注2) 1W CP放電は1W定電力放電持続時間(終止電圧1V)について、従来例1の場合を100とした相対的数値であり、(－／＋) 比1.10の場合のn=3での平均値を示した。

注3) 過放電は10Ω定抵抗1週間連続放電後漏液なしの場合は○、漏液発生の場合は×で示した。

注4) 理論電気容量比はオキシ水酸化ニッケルの重量当たり理論容量を292mAh/g、亜鉛の重量当たり理論容量を820mAh/gとして算出した。

【0040】上記の表4から明らかなように、当該第2実施形態に係る構成の実施例3～12のアルカリ一次電池では、前述の第1実施形態に係る構成の実施例2に比較して、放電特性の向上が見られて出力特性が良くなり、しかも過放電時についても実施例2と同様に、理論容量比を1.10まで高めても安全性は確保されていた。

【0041】《第3実施形態》第3実施形態では、Co、Znをそれぞれ5モル％ずつ含有させたオキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを50：50で混合したものを正極活物質に用いた実施例13と、75：25で混合したものを正極活物質に用いた実施例14とを作製*

表5 NiOOH：MnO₂=0：100の割合で混合した正極活物質

(－／＋) 比		1.30	1.25	1.20	1.15
比較例2	放電特性	112	108	105	100
	過放電	初 期			
		60℃20日保存後			
		×	○	○	○

*) 放電特性は、1W定電力放電持続時間(終止電圧1V)について、比較例2(－／＋) 比1.15の場合を100とした相対的数値であり、n=3の平均値を示した。

*した。電池構成としては、用いる正極活物質に二酸化マンガンを更に加えて変更した点以外は、第1実施形態と同様にして、単三サイズのアルカリ電池を作製した。

【0042】その際に、Co、Znを含有させていないオキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを0：100で混合した正極活物質(つまり二酸化マンガンのみ)を用いたものを比較例2として作製し、また50：50で混合したものを比較例3として作製し、さらに75：25で混合したものを比較例4として作製した。

【0043】また、正極充填量は一定とし、負極活物質の充填量を変えて理論電気容量比を変更した。ここで、当該理論電気容量比は、比較例2では1.30、1.25、1.20、1.15の4種に、比較例3と実施例13では1.20、1.15、1.12、1.08の4種に、比較例4と実施例14では1.17、1.12、1.05、1.00の4種にそれぞれ設定した。

【0044】そして、このように作製した各電池について、放電特性評価、過放電時の安全性・信頼性評価を行った。その結果を下表5、6、7に示す。

【0045】

【表5】

た。

【0046】

【表6】

11

12

表6 NiOOH:MnO₂=50:50の割合で混合した正極活物質

(-/+) 比			1.20	1.15	1.12	1.08
比較例3	放電特性		108	106	104	100
	過放電	初期	×	○	○	○
		60℃20日保存後	×	×	×	○
実施例13	放電特性		106	103	100	95
	過放電	初期	×	○	○	○
		60℃20日保存後	×	○	○	○

*) 放電特性は、1W定電力放電持続時間(終止電圧1 10*た。

V)について、比較例3(-/+)比1.08の場合を 【0047】

100とした相対的数値であり、n=3の平均値を示し* 【表7】

表7 NiOOH:MnO₂=75:25の割合で混合した正極活物質

(-/+) 比			1.17	1.12	1.05	1.00
比較例4	放電特性		114	111	105	100
	過放電	初期	×	○	○	○
		60℃20日保存後	×	×	×	×
実施例14	放電特性		111	108	101	95
	過放電	初期	×	○	○	○
		60℃20日保存後	×	○	○	○

*) 放電特性は、1W定電力放電持続時間(終止電圧1 V)について、比較例4(-/+)比1.00の場合を100とした相対的数値であり、n=3の平均値を示した。

注1) (-/+)比は理論電気容量比を示した。

注2) 過放電は10Ω定抵抗1週間連続放電後に漏液なしの場合は○、漏液発生の場合は×を示した。

注3) 理論電気容量比はオキシ水酸化ニッケルの重量当たり理論電気容量を292mAh/g、二酸化マンガンの重量当たり理論容量を308mAh/g、亜鉛の重量当たり理論容量を820mAh/gとして算出した。

【0048】上記の表5～7にて明らかなように、当該第3実施形態の構成に係るアルカリ一次電池の実施例13、14はともに、前述の第1実施形態の実施例1と同様に、比較例3、4では過放電時に漏液が発生するような高い理論電気容量比であっても、過放電時の安全性・信頼性が保たれている。また、放電特性においては、両実施例13、14ともに理論電気容量比が大きくなるにつれて良くなっていた。

【0049】《第4実施形態》単三サイズアルカリ電

池を作製した。その際に一般組成Ni_{0.5}Co_{0.5}Zn_{0.5}A_{0.5}OOHとして表記されるオキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを50:50で混合したものを正極活物質に用いたものを、実施例15～24として作製した。ここで、Aは{Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Er}の10種から選ばれる元素である。また比較対象として第3実施形態で示した比較例3と実施例13とを用いた。第4実施形態の電池構成としては、用いる正極活物質に二酸化マンガンを更に加えて変更した点以外は、第2実施形態と同様とした。また、正極充填量は一定とし、負極活物質の充填量を変えて理論電気容量比を変更した。ここで、当該理論電気容量比は、1.20、1.15、1.12、の3種にそれぞれ設定した。

【0050】そして、このように作製した各電池について、放電特性評価、過放電時の安全性・信頼性評価を行った。その結果を下表8に示す。

【0051】

40 【表8】

表8 $\text{Ni}_{100}\text{Co}_{100}\text{Zn}_{100}\text{A}_{100}\text{OOH}:\text{MnO}_2 = 50:50$

		過 放 電						C P 放電 1 W
		初 期			60℃20日			
		1.20	1.15	1.12	1.20	1.15	1.12	
(- / +) 比								
比較例 3	--	×	○	○	×	×	×	1 0 0
実施例13	--	×	○	○	×	○	○	9 4
実施例15	A=Al	×	○	○	×	○	○	9 5
実施例16	A=Ca	×	○	○	×	○	○	9 5
実施例17	A=M	×	○	○	×	○	○	9 8
実施例18	A=Ti	×	○	○	×	○	○	9 6
実施例19	A=Sc	×	○	○	×	○	○	9 7
実施例20	A=Fe	×	○	○	×	○	○	9 9
実施例21	A=Mn	×	○	○	×	○	○	9 7
実施例22	A=Y	×	○	○	×	○	○	9 8
実施例23	A=Yb	×	○	○	×	○	○	9 9
実施例24	A=Er	×	○	○	×	○	○	9 8

注1) (-/+) 比は理論電気容量比を示した。

注2) 1 W C P 放電は、1 W定電力放電持続時間（終止電圧1 V）について、比較例3の場合を100とした相対的数値であり、(-/+) 比1.15の場合のn = 3での平均値を示した。

注3) 過放電は10 Ω定抵抗1週間連続放電後漏液なしの場合は○、漏液発生の場合は×で示した。

注4) 理論電気容量比はオキシ水酸化ニッケルの重量当たり理論電気容量を292 mA h/g、亜鉛の重量当たり理論容量を820 mA h/g、二酸化マンガンの重量当たり理論容量を308 mA h/gとして算出した。

【0052】上記の表8にて明らかなように、当該第4実施形態の構成に係るアルカリ一次電池の実施例15～24では、第3実施形態の実施例13に比較して、放電特性の更なる向上が見られて出力特性が良くなっており、しかも過放電時についても、実施例13と同様に理論容量比を1.15まで高めても安全性は確保されていた。

【0053】なお、上記各実施例1～24及び比較例1～4において、理論電気容量比を変更するにあたっては、正極合剤の充填量を一定にして負極材料の充填量を変更するようにしているが、具体的には以下のような手法により理論電気容量比の調節を行った。

【0054】即ち、正極合剤の充填量と配合組成から、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケル、二酸化マンガンのそれぞれの充填量 W_n 、 W_m を求める。求めた充填量と重量当たり理論容量から（オキシ水酸化ニッケル：292 mA h/g、二酸化マンガン：308 mA h/gとして）充填されたオキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの各理論容量を求め、その和を正極の総理論容量とする。そして、この正極の総理論容量に対して負極理論容量、つまり負極充填量を調節して理論電気容量比を所望値に合致させることになる。即ち、正極理論容量と所

望の理論電気容量比から負極理論容量が決定される。この負極理論容量と亜鉛の重量当たり理論容量から（820 mA h/gとして）、亜鉛充填量が決定される。さらに亜鉛充填量と負極配合組成から負極ゲル充填量が決定され、当該負極ゲル重量を充填することになる。

【0055】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によればコバルトと亜鉛、若しくは更にAl、Ca、Mg、Ti、Sc、Fe、Mn、Y、Yb、Erのうちのいずれか1つを含有させてなるオキシ水酸化ニッケルをアルカリ一次電池の正極活物質に用いることで、正極の利用効率の向上と自己放電率の低減化とを図りつつ、従来のコバルトと亜鉛等とを含有させていないオキシ水酸化ニッケルを用いる場合よりも理論電気容量比を高めることができ、しかも当該高容量化・高負荷特性の改善を図った電池構成としても、過放電時の安全性・信頼性を確保することが可能となる。

【0056】また、既存のアルカリ電池に対し、正極の二酸化マンガンにオキシ水酸化ニッケルを混合することで高負荷特性を向上させることが可能になり、この場合には、正極の総理論容量は充填した二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルの各理論容量の和となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るアルカリ一次電池の縦断面図である。

【符号の説明】

2 正極成形体

4 電池缶

6 セパレータ

8 負極

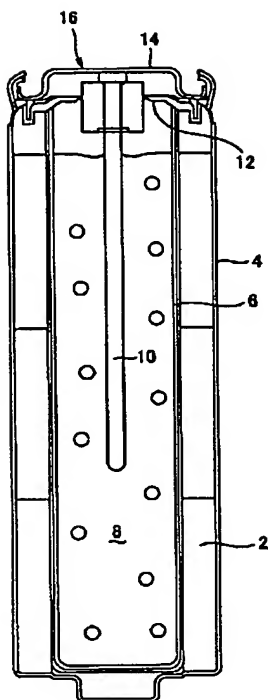
10 集電子

12 ガスケット

14 負極蓋

16 負極端子

【図1】



 フロントページの続き

(72)発明者 中村 光宏
 東京都港区新橋5丁目36番11号 エフ・デ
 ィー・ケイ株式会社内
 (72)発明者 鷺坂 博人
 東京都港区新橋5丁目36番11号 エフ・デ
 ィー・ケイ株式会社内

(72)発明者 植木 伸一
 東京都港区新橋5丁目36番11号 エフ・デ
 ィー・ケイ株式会社内
 Fターム(参考) SH024 AA02 AA03 AA14 BB07 CC02
 CC14 FF07 HH01 HH04
 SH050 AA02 AA08 AA15 BA04 CA04
 CB13 GA10 HA01 HA19